

Плазмонный резонанс в металлической нанооболочке и комбинационное рассеяние в биообъектах

**А.К. Сарычев^{1*}, А.В. Иванов¹, И.В. Быков¹, М.С. Шестопалова^{2,3}, К.Е. Мочалов²
Д.С. Коржов^{2,3}, А.Ф. Смык⁴, А.В. Шурыгин⁴, Д.В. Басманов⁵**

¹ Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН

² Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН

³ Институт лазерных и плазменных технологий НИЯУ МИФИ

⁴ ООО «James River Branch»

⁵ НИИ системной биологии и медицины Роспотребнадзора

*E-mail: sarychev_andrey@yahoo.com

DOI:10.31868/RFL.2024.139-140

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света становится все более актуальным оптическим методом исследования молекулярного состава вещества благодаря развитию новых технологических возможностей производства плазмонных нанорезонаторных структур [1]. Плазмонные нанорезонаторные структуры, реализующие ГКР, могут быть выполнены, в виде массивов наночастиц золота или серебра, образующих металлические кластеры [2,3,4] или иметь регулярную морфологию поверхности со сложной геометрией, включая гофрированные поверхности с нанослоем металла, диски, блоки, острия, наносферы, нанополости [1,5-8]. Преимуществом использования регулярных плазмонных структур в ГКР-спектроскопии является возможность настройки положения резонансных частот на стоксовы частоты анализируемых веществ, варьируя форму и геометрию поверхности самих резонаторов, тем самым увеличивая селективность спектроскопии, и самое главное стабильность и воспроизводимость сигнала ГКР.

В работе [6] авторы предложили аналитическую теорию и моделирование плазмонов, возбуждаемых в металлодиэлектрических метаповерхностях, состоящих из модулированного диэлектрика, покрытого нанослоем серебра. Такие металлодиэлектрические метаповерхности, работают как открытые плазмонные резонаторы. Метаповерхности изготавливались методом интерференционной литографии и использовались для обнаружения 4-меркаптофенилбороновой кислоты, образующей прочные дисульфидные связи с нанослоем серебра, тем самым обеспечивая максимальное сближение молекул с серебряной поверхностью.

В данном докладе мы представляем простую аналитическую теорию усиления комбинационного рассеяния металлическими микросферами. Теория качественно описывает усиление сигнала ГКР от сферических диэлектрических частиц (полимерных сфер, вирусов, глобул белка и т.д.), покрытых тонкой серебряной оболочкой. Теория позволяет рассчитать изменение сигнала ГКР в зависимости от толщины нанослоя металла поверх, скажем, вируса. Излучающий молекулярный диполь взаимодействует с металлической оболочкой и возбуждает поверхностные плазмоны. Плазмонные колебания достигают максимума, когда частота диполя близка к плазмонному резонансу металлической оболочки, а сам диполь находится вблизи плазмонной оболочки. Эффективный диполь коллективного электронного колебания может быть намного больше молекулярного диполя, который усиливается сам по себе из-за классического эффекта ГКР. Поэтому усиление излучения за счет металлической оболочки

умножается на коэффициент усиления ГКР, который обусловлен прямым взаимодействием молекулярного диполя с поверхностью металла. В результате получаем резонансный фактор усиления для ГКР от покрытого металлической оболочкой микрообъекта (полистирольной сферы, вируса и т.д.) $G_{res} \approx q^2 (ak)^{2(q-1)} (\delta + (ak/q)^{2q+1})^{-4}$, где a радиус металлической оболочки, q – порядок плазмонного резонанса (см. Рис. 1), $\delta = Im(\epsilon_m)/Re(\epsilon_m) \ll 1$ это обратная добротность металла, $k = \omega/c$ волновой вектор. Полученная оценка для резонансного ГКР зависит от частоты, которая, как правило, фиксирована в реальном эксперименте, и радиуса микросферы. При этом считается, что для каждого радиуса a , и частоты ω толщина металлической оболочки d принимает резонансные значения $d_{res} \approx a/(q|Re \epsilon_m(\omega)|)$, что приблизительно соответствует целому числу плазмонов, укладывающихся на металлической оболочке, как это показано на Рис.1.

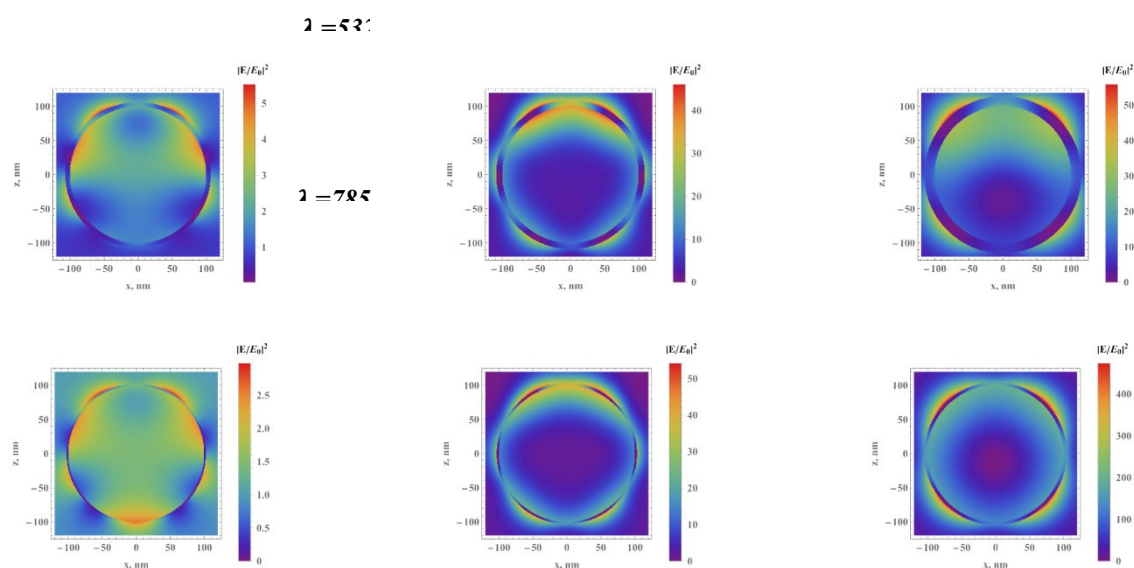


Рис. 1. Плазмонные резонансы в полистирольной сфере, покрытой серебрянной наноболочкой.

Находится усиление комбинационного рассеяния молекул, находящихся внутри сферического плазмонного резонатора. Проведено экспериментальное исследование комбинационного рассеяния полистирольных микросфер, покрытых нанослоем серебра.

Авторы выражают глубокую признательность В.П. Драчеву, С.С. Косолизову и В.А. Олейникову за полезные дискуссии.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-19-00788) <https://rscf.ru/project/23-19-00788/>.

Литература

- [1] G. Barbillon, *International Journal of Molecular Sciences* **23**, 10592 (2022)
- [2] S. Gresillon, L. Aigouy et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4520 (1999)
- [3] I. Boginskaya, E.A. Slipchenko et al., *Chemosensors* **11**, 321 (2023)
- [4] S.I. Maslovski, C.R. Simovski, *Nanophotonics* **8**, 429 (2019)
- [5] V. Kukushkin, O. Ambartsumyan et al., *Int. J. Molecular Sciences* **24**, 8081 (2023)
- [6] A.K. Sarychev, A. Ivanov, et al., *Phys. Rev. Appl.* **17**, 044029 (2022)
- [7] G. Barbillon, A. Ivanov, A.K. Sarychev, *Nanomaterials* **9**, 1588 (2019)
- [8] A.K. Sarychev, A. Ivanov, A.N. Lagarkov, G. Barbillon, *Materials* **12**, 103 (2019)